

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172450

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F210/02
C08F 4/658
C08J 7/18
// C08L 23:08

(21)Application number : 04-324448

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.12.1992

(72)Inventor : KOJO SHINICHI
KIOKA MAMORU

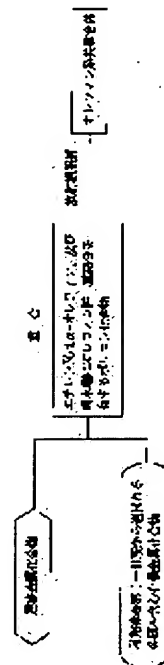
(54) OLEFIN COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject copolymer exhibiting a high melt tension, excellent in transparency, stiffness and impact resistance and useful, e.g. for molding of a large-sized tank by copolymerizing a specified ratio of ethylene and an aliphatic polyene compound, etc., in the presence of a specified catalyst and applying radioactive rays thereto.

CONSTITUTION: (i) Ethylene and (ii) an aliphatic compound containing olefinic double bonds at both the terminals, e.g. 1,6-heptadiene and/or an alicyclic polyene compound such as 1,4-divinylcyclohexane are copolymerized in the presence of an olefin polymerization catalyst composed of (A) a transition metal catalyst component and (B) an organometallic compound catalyst component containing a metal selected from metals belonging to I to III groups in the periodic table so as to synthesize a copolymer containing 50 to 99.99mol% constituting unit derived from the component (i). The resultant copolymer is then

irradiated with preferably 0.1 to 100 Mrad of radioactive rays such as electron beams, thus producing the objective copolymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

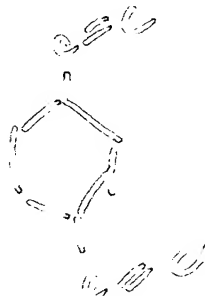
[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172450

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/02	M J R	9053-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		
C 0 8 J 7/18	C E S	7310-4 F		
// C 0 8 L 23:08		7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 20 頁)

(21)出願番号 特願平4-324448

(22)出願日 平成4年(1992)12月3日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 古 城 真 一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 木 岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

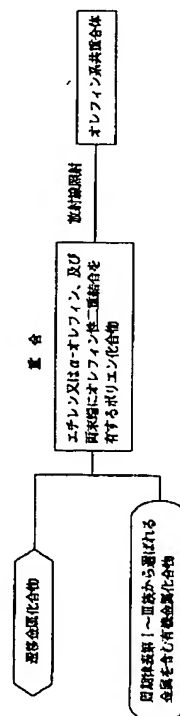
(54)【発明の名称】 オレフィン系共重合体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 遷移金属化合物触媒成分および周期律表第I～III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと、(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させて得られる、エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体に、放射線が照射されてなるオレフィン系共重合体およびその製造方法。

【効果】 高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体を製造することができる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 遷移金属化合物触媒成分、および
[B] 周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) エチレンと、

(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させて得られる、前記(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体に、放射線が照射されてなることを特徴とするオレフィン系共重合体。

【請求項2】 [A] 遷移金属化合物触媒成分、および
[B] 周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) 炭素数3～20の α -オレフィンと、

(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させて得られる、前記(i) 炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体に、放射線が照射されてなることを特徴とするオレフィン系共重合体。

【請求項3】 放射線量が前記共重合体の吸収線量として0.1～100Mradの範囲の量である請求項1または2に記載のオレフィン系共重合体。

【請求項4】 [A] 遷移金属化合物触媒成分、および
[B] 周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) エチレンと、

(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させ、前記(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体を重合し、次いで、該共重合体に放射線を照射することを特徴とするオレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項5】 [A] 遷移金属化合物触媒成分、および
[B] 周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) 炭素数3～20の α -オレフィンと、

(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させ、前記(i) 炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体を重合し、次いで、該共重合体に放射線を照射することを特徴とするオレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項6】 放射線量が前記共重合体の吸収線量とし

2

て0.1～100Mradの範囲の量である請求項4または5に記載のオレフィン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、高いメルトテンションを有し、ブロー成形法、真空成形法などによって大型容器を成形し得るようなオレフィン系共重合体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

10 【発明の技術的背景】高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるオレフィン系重合体は、透明性に優れると共に、剛性、衝撃強度などの機械的強度に優れているため、従来より、射出成形法、押出成形法などによってフィルムなどに成形されている。

【0003】ところでこのようなオレフィン系重合体は、一般的にメルトテンション（溶融張力、MT）が低いと、例えばブロー成形によって大型容器（ボトル等）に成形すること、真空成形によって家電製品の肉張りなどに成形することが困難であった。このように成形上の制約があるため、製造し得る成形体も限定されることになり、種々の優れた特性を有するにもかかわらずその用途が限定されているのが現状である。

【0004】またインフレーション成形法によってポリプロピレンなどをフィルムに成形する際には、メルトテンションが低いと、ドロウダウンが発生したり、成形条件が限定されるなどの問題点があった。このため従来のインフレーション成形においては、ポリプロピレンに高圧法低密度ポリエチレンなどを配合し、メルトテンションを高めることによって、インフレーション成形時のバブルの安定化を図っていた。しかしながらこのような方法では、フィルム強度および透明性の低下を招くことがあった。

【0005】したがってもし高いメルトテンションを有するポリプロピレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのオレフィン系重合体が出現すれば、このオレフィン系重合体を用いてブロー成形法によって大型容器（ボトル等）を成形することが可能になり、また家電製品、たとえば冷蔵庫の内張りなどを真空成形法によって成形することが可能になるため、オレフィン系重合体の用途は更に拡大されるようになる。また高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体は、これを用いてインフレーション成形法によってフィルムに成形すると、バブルの安定化を図れると共に、成形速度を高めることができる。

【0006】このように高いメルトテンションを有するポリプロピレン、高密度ポリエチレンあるいは直鎖状低密度ポリエチレンなどのオレフィン系重合体の出現が望まれている。

50 【0007】本発明者らは、上記のような要求に応える

(3)

3

べく高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体を得ることを目的として研究を行った。その結果、遷移金属化合物触媒成分および有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと、両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを重合させ、エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有するオレフィン系共重合体が高いメルトテンションを有することを見出した。この知見に基づいてさらに研究を重ねたところ、前記のようなオレフィン系共重合体に放射線を特定量照射すると、さらに高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体を得られ、このようなオレフィン系共重合体は、インフレーション成形時の成形性に優れると共に、ブロー成形法、真空成形法などによっても大型容器などを成形し得ることなどを見出して、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであって、高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン系共重合体は、
[A] 遷移金属化合物触媒成分、および[B] 周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと、(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させて得られた、前記エチレンから誘導される構成単位または前記炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体に、放射線が照射されてなることを特徴としている。

【0010】本発明に係るオレフィン系共重合体の製造方法は、[A] 遷移金属化合物触媒成分、および[B] 周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと、(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを、共重合させ、前記エチレンから誘導される構成単位または前記炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有する共重合体を重合し、次いで、該共重合体に放射線を照射することを特徴としている。

【0011】本発明では、放射線の線量が前記共重合体の吸収線量として0.1～100Mradの範囲の量であ

4

ることが好ましい。このような本発明に係るオレフィン系共重合体は、高いメルトテンションを有している。また本発明に係る方法により製造されたオレフィン系共重合体は、高いメルトテンションを有している。

【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

【0013】なお本発明において「重合」という語は、単独重合だけでなく共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体だけでなく共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0014】まず本発明で用いられる触媒成分について説明する。本発明で用いられる[A] 遷移金属化合物触媒成分としては、周期律表第III～VIII族から選ばれる遷移金属を含む化合物を挙げることができ、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、CrおよびVから選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含む化合物が好ましい。

【0015】このような[A] 遷移金属化合物触媒成分として具体的には、たとえばチタンおよびハロゲンを含む固体状チタン触媒成分が挙げられる。さらに具体的には、このような固体状チタン触媒成分の一例として、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて後述するような電子供与体(a)を含有する固体状チタン触媒成分[A-1]が挙げられる。

【0016】この固体状チタン触媒成分[A-1]は、たとえばチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体(a)を用い、これら化合物を接触させることにより調製される。

【0017】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば4価のチタン化合物あるいは3価のチタン化合物が挙げられる。4価のチタン化合物としては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0018】 $Ti(OR)_gX_{4-g}$

式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。このような4価のチタン化合物として、具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)_4$ などのテトラアルコキシチタンなど

(4)

5

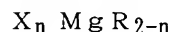
を例示することができる。

【0019】これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0020】3価のチタン化合物としては三塩化チタンが用いられる。このような三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。

【0021】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

【0022】還元能を有するマグネシウム化合物としては、たとえば下記一般式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なっているとしてもよく、Xはハロゲンである。

【0023】このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、その他ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

【0024】また還元能を有しないマグネシウム化合物として具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチル

6

ヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムを用いることもできる。

【0025】これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0026】なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、後述する有機金属化合物、たとえばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。マグネシウム化合物が固体である場合、電子供与体(a)として後述するアルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類、アミン類、金属酸エステル類などを用いて液体状態にすることができる。

【0027】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分[A-1]中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0028】これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

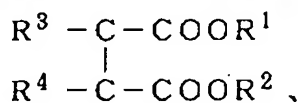
【0029】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製においては、好ましくは電子供与体(a)が用いられる。このような電子供与体(a)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネー

(5)

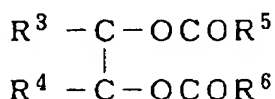
7

ト類などの含窒素電子供与体が挙げられる。

【0030】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチ*



または



【0033】（式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^1 \sim R^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえばC—O—C、COOR、COOH、OH、SO₃H、—C—N—C—、NH₂などの基を有する。）このような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

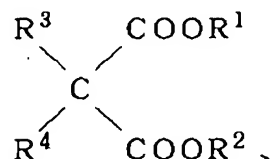
8

*ル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリンフタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

【0031】また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

【0032】

【化1】



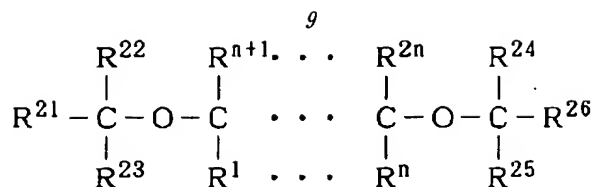
【0034】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0035】特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。さらにポリエーテル化合物として下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0036】

【化2】

(6)



【0037】(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。) 好ましい具体例としては、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパンなどを例示することができる。

【0038】上記のような電子供与体(a)は2種以上併用することができる。なお本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[A-1]は、調製時に、上記のような化合物に加えて、担体化合物および反応助剤などとして用いられる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機および無機化合物などを接触させて調製してもよい。

【0039】このような担体化合物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO 、スチレン-ジビニルベンゼン重合体などの樹脂などが用いられる。この中で Al_2O_3 、 SiO_2 、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい。

【0040】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[A-1]は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および好ましくは電子供与体(a)を接触させて調製される。

【0041】これら化合物を用いた固体状チタン触媒成分[A-1]の調製方法は、特に限定されるものではないが、4価のチタン化合物を用いる場合について数例挙げて以下に簡単に述べる。

【0042】(1) マグネシウム化合物、電子供与体(a)および炭化水素溶媒から成る溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

【0043】(2) マグネシウム化合物と電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触反応させた後チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物の接触物に、チタン化合物を接触反応させる方法。この際、予め上記接触物をハロゲン含有化合物、電子供与体(a)および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

【0044】(4) マグネシウム化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と

10

無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0045】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された[A-1]固体状チタン触媒成分を得る方法。

【0046】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

【0047】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【0048】(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体(a)および/または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

【0049】(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、必要に応じて電子供与体(a)の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【0050】(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体(a)およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【0051】(15) マグネシウム化合物とチタン化合物と必要に応じて電子供与体(a)とを、粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なおこの方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体(a)とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉碎する工程を含んでもよい。また粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

【0052】(16) マグネシウム化合物を粉碎した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉碎時および/または接触・反応時に電子供与体(a)や、反応助剤を用いてもよい。

【0053】(17) 上記(11)~(16)で得られる化合物をハ

(7)

11

ロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、チタン化合物および必要に応じて電子供与体 (a) と接触させる方法。

【0054】(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および必要に応じて電子供与体 (a) と反応させる方法。

【0055】(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液とチタン化合物および／または電子供与体 (a) とを接触させる方法。この際、必要に応じて、ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物をさらに接触させてもよい。

【0056】(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属 (アルミニウム) 複合体を析出させ、次いでチタン化合物および必要に応じて電子供与体 (a) を反応させる方法。

【0057】このような固体状チタン触媒成分 [A-1] の調製は、通常 $-70^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。このようにして得られる固体状チタン触媒成分 [A-1] は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび好ましくは電子供与体 (a) を含有している。

【0058】この固体状チタン触媒成分 [A-1] において、ハロゲン／チタン (原子比) は、 $2 \sim 200$ 、好ましくは $4 \sim 90$ であり、マグネシウム／チタン (原子比) は、 $1 \sim 100$ 、好ましくは $2 \sim 50$ であることが望ましい。

【0059】また好ましくは電子供与体 (a) は、通常、電子供与体 (a) / チタン (モル比) が、 $0.01 \sim 100$ 、好ましくは $0.05 \sim 50$ の割合で含有される。このような固体状チタン触媒成分 [A-1] の調製方法については、たとえば以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。

【0060】特公昭46-34092号、特公昭53-46799号、特公昭60-3323号、特公昭63-54289号、特開平1-261404号、特開平1-261407号、特公昭47-41676号、特公昭47-46269号、特公昭48-19794号、特開昭60-262803号、特開昭59-147004号、特開昭59-149911号、特開平1-201308号、特開昭61-151211号、特開昭53-58495号、特開昭53-87990号、特開昭59-206413号、特開昭58-206613号、特開昭58-125706号、特開昭63-68606号、特開昭63-69806号、特開昭60-81210号、特開昭61-40306号、特開昭51-281189号、特開昭50-126590号、特開昭51-92885号、特公昭57-45244号、特公昭57-26613号、特公昭61-5483号、特開昭56-811号、特公昭60-37804号、特公昭59-50246号、特開昭58-83006号、特開昭48-16986号、特開昭49-6

12

5999号、特開昭49-86482号、特公昭56-39767号、特公昭56-32322号、特開昭55-29591号、特開昭53-146292号、特開昭57-63310号、特開昭57-63311号、特開昭57-63312号、特開昭62-273206号、特開昭63-69804号、特開昭61-21109号、特開昭63-264607号、特開昭60-23404号、特開昭60-44507号、特開昭60-158204号、特開昭61-55104号、特開昭2-28201号、特開昭58-196210号、特開昭64-54005号、特開昭59-149905号、特開昭61-145206号、特開昭63-302号、特開昭63-225605号、特開昭64-69610号、特開平1-168707号、特開昭62-104810号、特開昭62-104811号、特開昭62-104812号、特開昭62-104813号など。

【0061】以上触媒成分 [A-1] については、チタン化合物を用いる例について説明したが、本発明では触媒成分 [A-1] として上記のチタン化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに代えて例示することもできる。

【0062】本発明では、[A] 遷移金属化合物触媒成分として挙げられる固体状チタン触媒成分の他の一例として、従来公知の [A-2] 三塩化チタン系触媒成分を用いることもできる。

【0063】[A-2] 三塩化チタン系触媒成分としては、前述した三塩化チタンを例示することができる。またこのような三塩化チタンは、前述の電子供与体 (a) および／または4価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。

【0064】このような [A-2] 三塩化チタン系触媒成分の調製方法については、たとえば以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特開昭63-17274号、特開昭64-38409号、特開昭56-34711号、特開昭61-287904号、特開昭63-75007号、特開昭63-83106号、特開昭59-13630号、特開昭63-108008号、特開昭63-27508号、特開昭57-70110号、特開昭58-219207号、特開平1-144405号、特開平1-292011号、特開平1-292011号など。

【0065】[A-2] 三塩化チタン系触媒成分としては、具体的に三塩化チタンが挙げられる。この三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。またこのような三塩化チタンは、前述の電子供与体 (a) および／または四価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。

【0066】さらに本発明では、[A] 遷移金属化合物触媒成分として、[A-3] メタロセン化合物を用いることもできる。[A-3] メタロセン化合物として具体的には、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0067】 ML_x

[式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrからなる群から選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に

(8)

13

配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R 基（ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。）シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0068】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式〔I〕で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

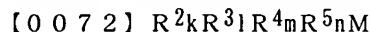
【0069】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【0070】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0071】 SO_3R で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオ

14

ロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む〔A-3〕メタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式で示される。



（式中、Mは上記遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、 R^3 、 R^4 および R^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R 基、ハロゲン原子または水素原子であり、kは1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。）本発明では上記一般式において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも2個すなわち R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また R^4 および R^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3R 、ハロゲン原子または水素原子である。

【0073】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ

(9)

15

リレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウ

16

ムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド。

【0074】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0075】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いることもできる。

【0076】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物[A-3]として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

【0077】このような[A-3]メタロセン化合物の調製方法については、たとえば以下に例示する公報にその詳細が記載されている。特開昭63-61010号、特開昭63-152608号、特開昭63-264606号、特開昭63-280703号、特開昭64-6003号、特開平1-95110号、特開平3-62806号、特開平1-259004号、特開昭64-45406号、特開昭60-106808号、特開昭60-137911号、特開昭58-19309号、特開昭60-35006号、特開昭60-35007号、特開昭61-296008号、特許公表63-501369号、特開昭61-221207号、特開昭62-121707号、特開昭63-66206号、特開平2-22307号、特開平2-173110号、特開平2-302410号、特開平1-129003号、特開平1-210404号、特開平3-66710号、特開昭3-70710号、特開平1-207248号、特開昭63-222177号、特開昭63-222178号、特開昭63-222179号、特開平1-12407号、特開平1-301704号、特開平1-319489号、特開平3-74412号、特開昭61-264010号、特開平1-275609号、特開昭63-251405号、特開昭64-74202号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平3-56508号、特開平3-70708号、特開平3-70709号など。

【0078】また上記のような[A-3]メタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体に担持させて用いることもできる。担体化合物としては、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂、ZnO、SnO₂、BaO、ThOなどの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。

【0079】これらの担体化合物は、二種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、SiO₂、Al₂O₃、MgOが好ましく用いられる。次に、本発明で用いられる[B]周期律表第I族～第III族から選ばれる

(10)

17

金属を含む有機金属化合物触媒成分について説明する。

【0080】このような有機金属化合物触媒成分[B]としては、たとえば[B-1]有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、第II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0081】このような[B-1]有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 R^a は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である。)上記一般式において、 R^a は炭素数1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

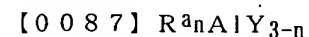
【0082】トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

【0083】イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

【0084】メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

【0085】メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

【0086】ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。また[B-1]有機アルミニウム化合物として、下記一般式で示される化合物を用いることもできる。



上記一般式において、 R^a は上記と同様であり、Yは $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^{e2}$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、nは1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、

18

シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。

【0088】このような[B-1]有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i) $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

【0089】(ii) $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など。

【0090】(iii) $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など。

【0091】(iv) $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など。

【0092】(v) $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など。

(vi) $R^a_n Al[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

【0093】また上記のような[B-1]有機アルミニウム化合物として、 R^a_3Al 、 $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム物を好適な例として挙げるることができる。

【0094】第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



(式中、 M^l はLi、Na、Kであり、 R^j は炭素数1~15の炭化水素基である。)具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0095】第II族金属の有機金属化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



(式中、 R^k 、 R^l は炭素数1~15の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なってもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^2 はMg、Zn、Cdである。)具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどが挙げられる。

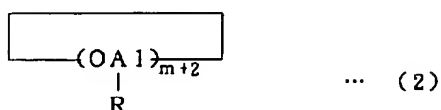
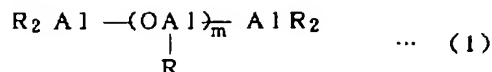
【0096】これらの化合物は、2種以上併用することもできる。このような[B-2]有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記一般式(1)および

(11)

(2) で表されるアルミノオキサン類を例示することができる。

【0097】

【化3】



【0098】(一般式(1)および(2)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。)ここで、このアルミノオキサンは式(OAl(R¹))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R²))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位[ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表わす]からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。その場合には、メチルオキシアルミニウム単位(OAl(CH₃))を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキサンが好適である。

【0099】本発明で用いられる[B-2]有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本出願人らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0100】このようなアルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

【0101】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水を作作用させる方法。

【0102】(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物を反応させる方法。

【0103】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても

20

差しつかえない。また回収された上記アルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0104】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0105】また下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。)これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0106】上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

【0107】なお本発明では、[A]遷移金属化合物触媒成分が[A-1]固体状チタン触媒成分または[A-2]三塩化チタン系触媒成分である場合には、[B]有機金属化合物触媒成分は、[B-1]有機アルミニウム化合物であることが好ましく、[A]遷移金属化合物触媒成分が[A-3]メタロセン化合物である場合には、[B]有機

(12)

21

金属化合物触媒成分は、[B-2] 有機アルミニウムオキシ化合物であることが好ましい。

【0108】本発明では、上述したような[A] 遷移金属化合物触媒成分および[B] 有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、

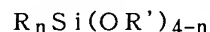
(i) エチレンまたは炭素数3~20の α -オレフィンと、(ii) 両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させている。

【0109】この際、共重合に先立ってオレフィン重合用触媒にオレフィンを予備重合させてもよい。予備重合に用いるオレフィンとして具体的には、エチレンおよび後述するような(i) 炭素数3~20の α -オレフィンおよび(iii) 他のオレフィン類が挙げられる。このようなオレフィンは、後述する重合で用いられるオレフィンと同一であっても異なってもよい。

【0110】予備重合では、上記のオレフィンを単独重合あるいは共重合させることができる。本発明では、予備重合において、オレフィンのうち好ましくはプロピレンが用いられる。

【0111】予備重合の際には、上記のような触媒成分[A] および[B] と共に、必要に応じて前述した電子供与体(a)と同様の電子供与体、または下記のような電子供与体(b)を用いることもできる。

【0112】電子供与体(b)としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である) 上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物として具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0113】トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキ

22

シシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン。

【0114】これらのうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

【0115】これらの有機ケイ素化合物は、2種以上組み合わせ用いることもできる。さらに本発明では、電子供与体(b)として、2,6-置換ピペリジン類；2,5-置換ピペリジン類；N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類；1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホ

(13)

23

スファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。

【0116】上記のような電子供与体(b)は2種以上併用することができる。本発明では、予備重合は後述する不活性溶媒の共存下に行うことができ、該不活性溶媒に上記予備重合に用いるオレフィンおよび触媒成分を加え、比較的温和な条件下で行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行ってもよいし、溶解しない条件下に行ってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

【0117】予備重合の際に用いられる不活性溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらの不活性溶媒のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0118】予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。予備重合では、重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

【0119】予備重合における触媒成分の濃度は、用いられる触媒成分によっても異なるが、[A]遷移金属化合物触媒成分の濃度は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子換算で、通常約0.01～5000ミリモル、好ましくは約0.1～1000ミリモル、特に好ましくは1～500ミリモルである。

【0120】[B]有機金属化合物触媒成分は、[A]遷移金属化合物触媒成分1g当り0.01～2000g、好ましくは0.03～1000g、さらに好ましくは0.05～200gの重合体が生成するような量で用いられ、[A]遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子1モル当り、通常約0.1～1000モル、好ましくは約0.5～500モル、特に好ましくは1～100モルの量で用いられる。

【0121】また電子供与体が用いられる場合には、電子供与体は、[A]遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子1モル当り通常、0.01～50モル、さらに好ましくは0.05～30モル、特に好ましくは0.1～100モルの量で用いられる。

【0122】予備重合の際の反応温度は、通常約-20～100℃、好ましくは約-20～80℃、さらに好ましくは-10～40℃の範囲であることが望ましい。なお予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

24

【0123】予備重合においては、通常[A]遷移金属化合物触媒成分1g当り0.01～2000g、好ましくは0.03～1000g、特に好ましくは0.05～200gの量で前記のオレフィンを重合させることが望ましい。

【0124】上記のようにして得られる予備重合触媒は、通常、懸濁状態で得られる。このような予備重合触媒は、次工程の重合において、懸濁状態のままで用いることもできるし、生成した予備重合触媒を懸濁液から分離して用いることもできる。

【0125】本発明では、重合において上記のような予備重合触媒を用いる場合には、該予備重合触媒と共にさらに[B]有機金属化合物触媒成分を用いることが好ましい。

【0126】本発明ではオレフィン系共重合体を重合するに際しては、触媒成分[A]および[B]から形成される触媒の存在下、あるいは触媒成分[A]および

[B]を含む予備重合触媒の存在下に、(i)エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと(ii)両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させている。

【0127】本発明で用いられる炭素数3～20の α -オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0128】これらのうち、エチレン、プロピレン、ブテン、4-メチル-1-ペンテンが好ましく、特にエチレンが好ましく用いられる。本発明では(ii)ポリエン化合物として、炭素数が7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有するポリエン化合物、すなわち α 、 ω -型の脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物が用いられる。

【0129】このような特定の(ii)ポリエン化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエンなどの脂肪族ポリエン化合物、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1,3,4-トリビニルシクロヘキサン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペ

(14)

25

ニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン化合物。

【0130】これらのポリエン化合物は、単独であるいは組み合わせて用いられる。本発明では、上記のような(ii)ポリエン化合物のうち、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサンなどが好ましく用いられる。

【0131】このような両末端にオレフィン性二重結合を有するポリエン化合物のうち、炭素数8以上、特に炭素数10以上の脂肪族ポリエン化合物が好ましく、特に直鎖状脂肪族ポリエン化合物が好ましい。

【0132】さらに本発明では、(i)エチレンまたは炭素数3~20の α -オレフィンと(ii)ポリエン化合物とを共重合させるに際して、前述したこれら以外の共重合可能な単量体すなわち(iii)他のオレフィン類および/または(iv)他のポリエン類を、必要に応じて共重合させることができる。

【0133】(iii)他のオレフィン類として具体的には、スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、4-トリメチルシリル-1-ブテン、6-トリメチルシリル-1-ヘキセン、8-トリメチルシリル-1-オクテン、10-トリメチルシリル-1-デセンなどのシラン系不飽和化合物が挙げられる。

【0134】また(iv)他のポリエン化合物として具体的には、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族ポリエン化合物；ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエンなどの脂環族ポリエン化合物；ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエン化合物などが挙げられる。

26

【0135】重合に際して用いられる(i)エチレンまたは炭素数3~20の α -オレフィンと(ii)特定のポリエン化合物の量は、該ポリエン化合物および触媒の種類、重合条件などによっても異なるので一概には言えないが、例えばプロピレンと1,9-デカジエンを共重合させる場合には、1,9-デカジエンはプロピレン1モルに対して0.0001~50モル、好ましくは0.0005~10モル、より好ましくは0.001~5モルの量で用いることが望ましい。

10 【0136】本発明では、上記の(i) α -オレフィンと(ii)ポリエン化合物との共重合は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。

【0137】重合が懸濁重合の反応形態で行われる場合には、反応溶媒として、反応温度において液状のポリエン化合物やオレフィンおよび/または上述した予備重合の際に用いられる不活性溶媒と同様の溶媒を用いることができる。

20 【0138】重合で用いられる触媒は、種類によっても異なるが、通常、以下の量で用いられる。[A]遷移金属化合物触媒成分(予備重合触媒を含む)は、重合容積1リットル当り[A]遷移金属化合物触媒成分または予備重合触媒中の遷移金属原子に換算して、通常は約0.001~100ミリモル、好ましくは約0.005~20ミリモルの量で用いられる。

30 【0139】有機金属化合物触媒成分[B]は、該触媒成分[B]中の金属原子が、重合系中の[A]遷移金属化合物触媒成分または予備重合触媒中の遷移金属原子1モルに対し、通常約1~2000モル、好ましくは約5~500モルとなるような量で用いられる。

【0140】さらに触媒成分[A]および[B]と共に、前述した電子供与体(a)、(b)と同様の電子供与体を必要に応じて用いることもできる。電子供与体を用いられる場合には、電子供与体は、有機金属化合物触媒成分[B]中の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル~10モル、好ましくは0.01モル~5モルの量で用いられる。

40 【0141】なお本発明で用いられる重合用触媒には、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。また重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体を得られる。

【0142】重合は、用いられるポリエン化合物やオレフィンによっても異なるが、通常、以下のような条件下で行われる。重合温度は約-40~300℃、好ましくは約-20~150℃であり、重合圧力は、常圧~100kg/cm²、好ましくは約2~50kg/cm²である。

50 【0143】このような重合は、バッチ式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さら

(15)

27

に重合を、2段以上に分けて行うこともできる。この際各段の反応条件は同一であっても異なってもよい。

【0144】このようにして得られたオレフィン系共重合体は、(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で、好ましくは60～99.99モル%の量で、特に好ましくは70～99.99モル%の量で、(i) ポリエン化合物から誘導される構成単位を0.01～50モル%、好ましくは0.01～40モル%、さらに好ましくは0.01～30モル%の量で含有している。

【0145】ここで上記オレフィン系共重合体中のエチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位の割合(モル分率)は、以下のようにして測定される。

【0146】【モル分率測定方法】ヘキサクロブタジエン2.0mlに共重合体0.35gを加えて熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、濾液に重水素化ベンゼン0.5mlを加えて、内径10mmのNMRチューブに装入する。

【0147】これを日本電子(株)製GX-270型NMR測定装置を用いて、120℃で ^{13}C -NMRスペクトルを測定する。積算回数は、20000回以上である。上記*

$$[P] = \frac{([P_0] - [P_r]) \times 100}{([P_0] - [P_r]) + ([\alpha_0] - [\alpha_r])} \quad [\text{モル}\%]$$

【0151】(ここで、

$[P_0]$: 重合時に供給されるポリエン化合物のモル数

$[P_r]$: 未反応ポリエン化合物のモル数)

$[\alpha_0]$: 重合時に供給される α -オレフィン(エチレン)のモル数

$[\alpha_r]$: 未反応 α -オレフィン(エチレン)のモル数
上記 $[\alpha_r]$ および $[P_r]$ は、重合器中に残存する未反応のエチレンまたは α -オレフィン、およびポリエン化合物をガスクロマトグラフィーなどを用いて測定することにより決定される。

【0152】さらにオレフィン系共重合体では、(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンおよび(ii) 特定のポリエン化合物以外の共重合可能な単量体から誘導される構成単位を50モル%未満の量で、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下の量で含有していてもよい。

【0153】このようなオレフィン系共重合体は、

(i) エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンと(ii) 特定のポリエン化合物とのランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。オレフィン系共重合体の好ましい具体例としては、プロピレン・1,9-デカジエン共重合体、プロピレン・1,13-テトラデカジエン共重合体、プロピレン・1,5,9-デカトリエン共重合体、プロピレン・1,7-オクタジエン共重合体、ブテン・1,9-デカジエン共重合体、4-メチル-1-ペ

28

*のようにして得られる ^{13}C -NMRスペクトルから、エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位(以下単に構成単位とする)に由来するピーク強度と、ポリエン化合物構成単位に由来するピーク強度あるいはピーク強度の総和とを求め、これらからエチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィン構成単位のモル分率を求めることができる。

【0148】具体的には、たとえばBoveyらの方法(Academic Press P80(1972))や、Rayらの方法(Macromolecules, 10, 773(1977))などを応用してエチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位の量を決定することができる。

【0149】なおオレフィン系共重合体が、上述したようなヘキサクロブタジエンに溶解しない場合には、後述するように重合時に消費されるエチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィン、およびポリエン化合物の量を測定することにより、該共重合体の構成単位を算出することができる。具体的にはポリエンから誘導される構成単位のモル%〔Pモル%〕は、下記のように算出される。

【0150】

【数1】

ンテン・1,9-デカジエン共重合体などが挙げられる。

【0154】このようにして得られたオレフィン系共重合体は、ASTM D1238Eに準拠して測定されるメルトフローレートが5000g/10分以下、好ましくは0.01～3000g/10分、より好ましくは0.02～2000g/10分、特に好ましくは0.05～1000g/10分の範囲にある。

【0155】また135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.05～2.0dl/g、好ましくは0.1～1.5dl/g、特に好ましくは0.2～1.3dl/gの範囲にある。

【0156】このようなオレフィン系共重合体は、従来のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。一般にオレフィン重合体のメルトテンションは、オレフィン重合体の種類によって異なり、該オレフィン重合体のメルトフローレートと相関関係にあることが知られている。したがって上記のようにして得られたオレフィン系共重合体のメルトテンションは、一概に規定することは困難であるが、本発明のオレフィン系共重合体のメルトテンション(MT)と、メルトフローレート(MFR)とは下記式を満たしている。

【0157】たとえば、オレフィン系共重合体がプロピレン系共重合体である場合では、

$$\log(MT) \geq -0.8 \log(MFR) + 0.5$$

好ましくは、

(16)

29

$$\log (MT) \geq -0.8 \log (MFR) + 0.6$$

さらに好ましくは、

$$\log (MT) \geq -0.8 \log (MFR) + 0.7$$

特に好ましくは、

$$\log (MT) \geq -0.8 \log (MFR) + 0.8$$

で示される関係を満たしている。

【0158】このオレフィン系共重合体のメルトテンション(MT)は、上記のようなメルトフローレート(MFR)との関係式を満たすと共に、極限粘度($[\eta]$)との間では下記式を満たしている。

【0159】たとえばオレフィン系共重合体がプロピレン系共重合体である場合には、

$$\log (MT) \geq 3.7 \log ([\eta]) - 1.3$$

好ましくは、

$$\log (MT) \geq 3.7 \log ([\eta]) - 1.2$$

さらに好ましくは、

$$\log (MT) \geq 3.7 \log ([\eta]) - 1.1$$

特に好ましくは、

$$\log (MT) \geq 3.7 \log ([\eta]) - 1.0$$

で示される関係を満たしている。

【0160】なおメルトテンションは、以下のように測定する。東洋精機製作所製MT測定装置を用いて、ポリマーの熔融温度以上(ポリエチレンの場合は190℃、ポリプロピレンの場合は230℃)に保持されたシリンダー内にオリフィス、ポリマー7g、ピストンの順に挿*

$$\text{熱キシレン不溶解成分率} = \frac{X - Y + Z}{X} \times 100 \quad (\%)$$

【0165】本発明に係る高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体(以下「高MTオレフィン系共重合体」という。)は、このようにして得られたオレフィン系共重合体に、放射線が照射されている。このように上記のオレフィン系共重合体に、放射線が照射されると、さらに高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体となる。

【0166】オレフィン系共重合体は、放射線が照射される際に粒子状であることが好ましく、粒径は5mm以下、好ましくは0.1~4.5mmであることが望ましい。なお粒子とは、パウダー、フレーク、顆粒などの形態を含んで意味する。

【0167】オレフィン系共重合体に放射線が照射される際には、該共重合体の β 分散温度以上、かつ α 分散温度以下の温度で、該オレフィン系共重合体の吸収線量として0.1~100Mrad、好ましくは0.5~10Mradとなるように行うことが望ましい。

【0168】ここでオレフィン系共重合体の β 分散温度とは、該共重合体中の分子鎖のうちの結晶部分以外の部分に存在する分子鎖全体の分子運動性が開始される温度を意味する。したがって、この温度以下では該オレフィン系共重合体の結晶部分以外に存在する分子鎖の大部分

30

*入する。5分後、10mm/分の速度でピストンを押し下げ、シリンダー底部のオリフィスより熔融ポリマーを押し出す。押し出されたストランドをフィラメント状に引き、荷重検出器のプーリーを通し、速度25m/分の巻き取りローラーで巻き取る。この時プーリーにかかる応力を測定し、この値をポリマーのメルトテンションとする。

【0161】また本発明に係るオレフィン系共重合体は、熱キシレンに抽出されない不溶解成分率が、10重量%以下、好ましくは7重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下であることが好ましい。

【0162】ここで、熱キシレン不溶解成分率の測定は以下のようにして行われる。

〔熱キシレン不溶解成分率の測定方法〕オレフィン系共重合体約1gを秤量し(Xグラム)、100メッシュの金網性容器に入れた後、再度秤量する(Yグラム)。これを窒素下、500ml、120℃のキシレン(フェノール系酸化防止剤50mgを含む)に4時間浸漬した後、金網製容器を取り出し乾燥する。乾燥後、重量測定を行う(Zグラム)。

【0163】これらの値から、下記式によって熱キシレン不溶解成分率が決定される。

【0164】

【数2】

はガラス状態となる。

【0169】また α 分散温度とは、該オレフィン系共重合体の結晶部分にある分子鎖の分子運動性が開始される温度を意味する。従ってこの温度以上では該オレフィン系共重合体の結晶部分は軟化した状態となる。

【0170】すなわち本発明では、オレフィン系共重合体の結晶部分が頑強であり、かつ結晶部分以外の分子運動が活発な状態で、オレフィン系共重合体に放射線が照射され、結晶部分以外を改質することが重要である。この理由は明らかでないが、通常結晶部分は例えば分子鎖の中央部分などの欠陥のない分子鎖部分で構成されており、また逆に結晶部分以外は分子末端部分などの欠陥部分を多く含んで構成されているため、欠陥のない部分をそのままにし、欠陥部分を多く含む部分を放射線照射により、改質するためと考えられる。

【0171】オレフィン系共重合体に対する放射線照射は、空気、窒素ガス、炭酸ガス中などで行うことができるが、オレフィン系共重合体のゲル化を防止するには、窒素ガスなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

【0172】本発明で用いられる放射線としては、電子線、 β 線、 γ 線などが挙げられ、放射線源としては、電子線照射装置、原子炉、放射性同位元素などを挙げるこ

(17)

31

とができる。これらの中では電子線を用いることが好ましく、電子線照射装置としては市販のものを用いることができる。

【0173】本発明では、放射線の照射はバッチ式あるいは連続式のいずれでも行うことができるが、連続式で行うことが好ましい。放射線をオレフィン系重合体に照射すると活性ラジカルが発生する。この活性ラジカルによりオレフィン系重合体の架橋および／または自由端長鎖分岐の生成が起こり、同時に、オレフィン系重合体の分解も進行する。特にオレフィン系重合体がポリプロピレンである場合、架橋剤と架橋助剤を添加しなければ、架橋および／または長鎖分岐の生成よりもオレフィン系重合体の分解の方が進行し易い。また、極微量の酸素が混入しただけでもオレフィン系重合体の分解が大きく促進される。このため、放射線照射後のMFRは、放射線照射前のMFRよりも大きい。しかしMFRが大きくなるとメルトテンションは低下するため、高MTポリオレフィンを得るためにはできるだけMFRの増加が少ない方が望ましい。すなわち、放射線照射量は少ない方が好ましい。一般に、放射線照射量が少ない場合には改質効果が小さいが、本発明の高MTポリオレフィンは少ない放射線照射量でも高い改質効果を有している。

【0174】放射線が照射されるオレフィン系共重合体は、各種安定剤、顔料などの添加剤を含んでいてもよいが、好ましくはこれら添加剤を含まないオレフィン系共重合体に放射線照射を行い、次いでオレフィン系共重合体を添加剤とともにペレタイズすることが望ましい。

【0175】このとき、放射線照射処理を施された高MTオレフィン系共重合体は、処理後できるだけ早期に熱安定剤とともにペレタイズして、放射線照射により発生したラジカルの残存物を安定化することが望ましい。このとき用いられる熱安定剤としては、フェノール系耐熱安定剤、燐系耐熱安定剤、硫黄系耐熱安定剤、アミン系耐熱安定剤などが挙げられるが、本発明では、フェノール系熱安定剤が好ましく、さらにはフェノール系耐熱安定剤と燐系耐熱安定剤の併用系が特に好ましい。

【0176】放射線照射処理を施した高MTオレフィン系共重合体を長時間放置すると、残存活性ラジカルにより架橋が発生し、ゲル分の生成およびインフレーション、T-ダイ成膜時にフィッシュアイの生成の原因となる。

【0177】このようにオレフィン系共重合体に放射線を照射すると高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体を得ることができる。本発明の方法により製造された高MTオレフィン系共重合体は、ASTM D 1238 Eに準拠して測定されるメルトフローレートが0.01～3000 g/10分、好ましくは0.02～2000 g/10分、より好ましくは0.05～1000 g/10分である。

【0178】また135℃デカリン中で測定される極限

32

粘度 $[\eta]$ が、0.05～20 dl/g、好ましくは0.1～15 dl/g、特に好ましくは0.2～13 dl/gである。またこのような高MTオレフィン系共重合体は、従来のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。

【0179】本発明の高MTオレフィン系共重合体のメルトテンション(MT)と、メルトフローレート(MFR)とは下記式を満たしている。たとえば、高MTオレフィン系共重合体がプロピレン系共重合体である場合では、

$$\log(MT) \geq -0.8 \log(MFR) + 0.5$$

好ましくは、

$$\log(MT) \geq -0.8 \log(MFR) + 0.6$$

さらに好ましくは、

$$\log(MT) \geq -0.8 \log(MFR) + 0.7$$

特に好ましくは、

$$\log(MT) \geq -0.8 \log(MFR) + 0.8$$

で示される関係を満たしている。

【0180】この高MTオレフィン系共重合体のメルトテンション(MT)は、上記のようなメルトフローレート(MFR)との関係式を満たすと共に、極限粘度 $([\eta])$ との間では下記式を満たしている。

【0181】たとえば高MTオレフィン系共重合体がプロピレン系共重合体である場合には、

$$\log(MT) \geq 3.7 \log([\eta]) - 1.3$$

好ましくは、

$$\log(MT) \geq 3.7 \log([\eta]) - 1.2$$

さらに好ましくは、

$$\log(MT) \geq 3.7 \log([\eta]) - 1.1$$

特に好ましくは、

$$\log(MT) \geq 3.7 \log([\eta]) - 1.0$$

で示される関係を満たしている。

【0182】また本発明の方法で得られた高MTオレフィン系共重合体は、熱キシレンに抽出されない不溶解成分率が、10重量%以下、好ましくは7重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下であることが好ましい。

【0183】上記のように本発明の高MTオレフィン系共重合体は、従来の方法で得られるオレフィン重合体に比べてメルトテンションが高い。また該高MTオレフィン系共重合体は、剛性、透明性、衝撃強度などの機械的強度、外観に優れている。したがってこのような高MTオレフィン系共重合体を用いれば、たとえばフィッシュアイがないなどの外観に優れ、透明性に優れると共に、高い強度を有するフィルムを得ることができる。

【0184】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン系共重合体は、従来公知のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。また本発明に係るオレフィン系共重合体の製造方法によれば、従来公知のオレフィン重合体

(18)

33

に比べて高いメルトテンションを有するオレフィン系共重合体を製造することができる。このような高MTオレフィン系共重合体は、インフレーション成形性に優れているので、高い歩留りで、外観、透明性、強度などに優れたインフレーションフィルムなどを、高速で製造することができる。さらにこの高MTオレフィン系共重合体は、従来メルトテンションの不足により適用できなかった成形方法、たとえばブロー成形法、真空成形法などによっても成形することができるため、オレフィン系共重合体の利用用途が拡大されるようになる。

【0185】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0186】

【実施例1】

【固体状チタン触媒成分【A】の調製】無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを、130℃で2時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに、130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶媒を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよび室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分【A】はヘキサンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分【A】の組成は、チタン2.4重量%、塩素60重量%、マグネシウム20重量%、DIBP13.0重量%であった。

【0187】【固体状チタン触媒成分【A】の予備重合】400mlの攪拌機付き四つ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下精製ヘキサン200ml、トリエチルアルミニウム6ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分【A】をチタン原子換算で2.0ミリモル添加した後、20℃の温度で6.4リットル/時間の速度でプロピレンを1時間この反応器に供給した。

【0188】プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行った後、精製ヘキサ

34

ンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒【B】を得た。

【0189】【共重合】内容積2リットルのオートクレーブに精製n-ヘキサン750ml、1,9-デカジエン10mlを装入し、60℃、プロピレン雰囲気下にてトリエチルアルミニウム0.75ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)0.75ミリモルおよび予備重合触媒【B】をチタン原子換算で0.015ミリモルTi装入した。

10 【0190】水素200mlを導入し、70℃に昇温した後プロピレンを2時間に渡り供給してプロピレンと1,9-デカジエンの共重合を行った。共重合中の圧力は7kg/cm²Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は227.0g、沸騰ヘプタンによる抽出残率は98.32%、プロピレン含有率は99.83md%、MFRは2.05dg/分、見かけ嵩比重は0.40g/ml、メルトテンションは2.95gであった。一方液相部の濃縮によって、溶媒可溶性重合体0.9g
20 を得た。したがって、活性は15、200g-pp/mm-Tiであり全体におけるI.I.(I-I.I.)は97.9であった。

【0191】結果を表1に示した。

【放射線照射】電子線照射装置として日新ハイボルテージ製「キューアトロン」を使用した。

【0192】上記粉末状重合体30gにテトラキス[メチレン-3(3,5-イ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]メタン(チバガイギー製Irganox1010)を3mg添加してパウダーブレンドした後、底面積100cm²(10cm×10cm)のポリエチレン製袋に、高さが均一となるように充填した。
30

【0193】これを上記の電子線照射装置のコンベア上に置き、窒素雰囲気下で加速電圧200kVで発生させた電子線ビーム中を通過させた。このときの粉末状重合体の吸収線量は8メガラドであった。電子線照射後の粉末状重合体のMFRは4.95dg/分、メルトテンションは2.40gであった。

【0194】結果を表2に示した。

【0195】

40 【実施例2】

【共重合】1,9-デカジエンを20ml用いたこと以外は実施例1と同様にして共重合を行った。

【0196】結果を表1に示した。

【放射線照射】得られた共重合体を用い実施例1と同様に行った。

【0197】結果を表2に示した。

【0198】

【比較例1】

【共重合】1,9-デカジエンを用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。
50

(19)

35

【0199】結果を表1に示した。

〔放射線照射〕得られた共重合体を用い実施例1と同様
に行った。

36

* 【0200】結果を表2に示した。

【0201】

* 【表1】

表1

番号	重合活性 g/mM-Ti	II %	MFR dg/分	見掛嵩比重 g/ml	MT g	プロピレン単位の 含有量(モル%)
実施例1	15200	97.9	2.05	0.40	2.95	99.83
実施例2	13600	96.4	1.60	0.37	3.40	99.64
比較例1	27300	98.3	2.95	0.45	0.70	100

【0202】

※ ※ 【表2】

表2

番号	MFR dg/分	MT g	$\log MT + 0.8 \log MFR$
実施例1	4.95	2.40	0.94
実施例2	3.20	3.10	0.90
比較例1	6.15	0.54	0.36

【図面の簡単な説明】

示す説明図である。

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を

(20)

【図1】

